


**Production of tert.-butyl-alkyl ethers**

**Patent number:** DE1224294  
**Publication date:** 1966-09-08  
**Inventor:** HAHN DR WILLI; STROH DR RUDOLF  
**Applicant:** BAYER AG  
**Classification:**  
- International:  
- european:  
**Application number:**  
**Priority number(s):**

**Also published as:** GB957000 (A)**Report a data error here**

Abstract not available for DE1224294

Abstract of corresponding document: **GB957000**

Ethers are prepared by reacting isobutene with a primary or secondary saturated or unsaturated aliphatic, cycloaliphatic or araliphatic alcohol, which may be substituted, in the presence of a sulphonic acid group-containing cation exchange resin based on one or more vinyl aromatic polymers. The isobutene may be used in admixture with saturated and unsaturated hydrocarbons, e.g. the C4 fraction from the fractionation of cracked gasoline. The resin may be based on a copolymer of a monovinyl compound with an aromatic divinyl compound, the divinyl compound being in a proportion of from 1 to 20% by weight. The resin may be in the so-called H form. The reaction is preferably at 0 to 100 DEG C. and between 0 and 300 atmospheres pressure. Substituents which may be present in the alcohol are halogen, alkoxy, and carbonyl. Alcohols specified in examples are methanol, allyl alcohol, ethylene chlorohydrin, ethylene glycol monomethyl ether, benzyl alcohol, ethylene glycol, isopropanol, aldol.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



# AUSLEGESCHRIFT

## 1 224 294

Nummer: 1 224 294

Aktenzeichen: F 32926 IV b/12 o

Anmeldetag: 9. Januar 1961

Auslegetag: 8. September 1966

### 1

Es ist bereits bekannt, daß man Olefine mit Alkoholen in Gegenwart von Katalysatoren zu Alkyläthern umsetzen kann. Als Katalysatoren für diese Reaktion werden anorganische oder starke organische Säuren, vor allem Schwefelsäure, benutzt. Der große Nachteil dieser Arbeitsweise besteht darin, daß diese sauren Verbindungen stark korrodierend wirken. Weiterhin müssen die Katalysatoren nach Beendigung der Umsetzung aus dem Reaktionsgemisch restlos entfernt werden, da sie die weitere Aufarbeitung des Reaktionsproduktes stören, insbesondere bei der üblichen destillativen Trennung eine Rückspaltung der gebildeten Äther verursachen. Die Entfernung der genannten Katalysatoren geschieht üblicherweise durch Neutralisation oder Ausziehen aus dem Reaktionsgemisch mit wäßrigen Medien, was mit einem erheblichen technischen Aufwand und Verringerung der Ausbeuten verbunden ist.

Andererseits ist bekannt, Olefine mit Alkoholen zu Äthern zusammenzulagern durch Überleiten der gasförmigen Komponenten über basische Kontakte bei höheren Temperaturen. Diese Methode bedingt jedoch das Umwälzen großer Gasmengen, da im einmaligen Durchsatz wegen der ungünstigen Lage des Gleichgewichtes nur geringe Ausbeuten an Äthern erzielt werden können.

Weiterhin ist bekannt, Äther durch Umsetzung von Hydroxygruppen enthaltenden organischen Verbindungen mit Olefinen in Gegenwart von Festsäuren auf Kunstharzbasis herzustellen. Die dabei benutzten Festsäuren auf Basis von mit Natriumsulfit behandelten Formaldehyd-Phenol-Kondensationsprodukten sind jedoch relativ inaktiv. Daher sind z. B. für die Umsetzung von Methanol mit Isobutylol Temperaturen von etwa 120°C erforderlich. In diesem Temperaturbereich liegt aber das Gleichgewicht



bereits so ungünstig, daß ein erheblicher Überschuß der Alkoholkomponente angewandt werden muß, um einigermaßen befriedigende Olefinumsätze zu erhalten, und umgekehrt. Auf Grund dieser Mängel hat sich dieses Verfahren in der Technik nicht durchsetzen können.

Aus der deutschen Patentschrift 866 191 und der USA.-Patentschrift 2 477 380 ist es ebenfalls bereits bekannt, daß man Alkohole durch Anlagerung an Wasser durch ungesättigte Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Festsäuren, wie Formaldehyd-Phenol-Kondensationsharzen, oder organischen Wasserstoffionenaustauschern herstellen kann. Die Herstellung von Äthern wird jedoch nicht beschrieben. In »An-

### Verfahren zur Herstellung von tertiären Butylalkyläthern

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen

Als Erfinder benannt:

Dr. Willi Hahn, Köln-Stammheim;

Dr. Rudolf Stroh, Opladen

### 2

gewandte Chemie», 66 (1954), S. 241 ff., und »Chemische Technik«, 5. Jahrgang (1953), S. 187 bis 192, werden Angaben über Ionenaustauscher und ihre Anwendung gemacht. Diese Literaturstellen geben jedoch keinen Hinweis auf das erfindungsgemäße Verfahren, und es werden keinerlei Angaben über die besonderen Vorteile der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren gemacht, die, wie bereits erwähnt, eine besonders hohe Aktivität besitzen, so daß das erfindungsgemäße Verfahren bei relativ niedrigen Temperaturen mit ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit durchgeführt werden kann.

Das vorliegende Verfahren zur Herstellung von tertiären Butylalkyläthern durch Umsetzung von Olefinen mit primären oder sekundären Alkoholen in Gegenwart von stark sauren Festkatalysatoren auf Kunstharzbasis ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Olefin Isobuten und als Katalysatoren sulfonsäuregruppenhaltige Kationenaustauscher auf der Basis vinylaromatischer Polymerer verwendet.

Überraschenderweise ist die Aktivität dieser Katalysatoren so groß, daß schon technisch brauchbare Reaktionsgeschwindigkeiten bei relativ sehr niedrigen Temperaturen erzielt werden, d. h. in einem Temperaturbereich, in dem das Gleichgewicht der Reaktion weitgehend auf Seiten der Ätherbildung liegt.

Beispiele der erfindungsgemäß verwendeten primären oder sekundären Alkohole sind die einfachen aliphatischen oder cycloaliphatischen gesättigten oder ungesättigten Alkohole, wie Methanol, Äthanol, n-Propylalkohol, Allylalkohol, Isopropylalkohol, sek.-Butanol, Cyclohexanol usw., sowie als Verbindungen aus der araliphatischen Reihe Benzylalkohol und Phenyläthylalkohol. Vertreter von mehrwertigen Alkoholen

sind z. B. Äthylenglykol, Glycerin, Butandiol-(1,4). Weiterhin können die Alkohole Substituenten enthalten, wie Halogen-, Alkoxy-, Carbonyl- und ähnliche Gruppen, z. B.  $\beta$ -Chloräthylalkohol, 1,4-Butandiol-mono-methyläther oder p-Brombenzylalkohol.

Die Reaktionsfähigkeit des Isobutylens ist um ein Vielfaches größer als die von Olefinen, welche kein doppeltgebundenes tertiäres Kohlenstoffatom besitzen, wie z. B. Propylen, n-Buten-(1) oder Buten-(2) usw. Auf Grund dieser Tatsache kann für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer bevorzugten Ausführungsform ein Gemisch aus  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen zur Anwendung kommen, wie es bei der üblichen destillativen Aufarbeitung von Crackgasen anfällt. Solche Gemische enthalten im allgemeinen neben gesättigtem Butan und wechselnden Mengen Butadien die isomeren Butene, also n-Buten-(1), cis- und trans-Buten-(2) und i-Buten. Zur Abtrennung von Butadien aus solchen Gemischen gibt es verschiedene bekannte Verfahren, etwa die Absorption in geeigneten Flüssigkeiten oder die partielle katalytische Hydrierung. Die so anfallenden  $C_4$ -Fraktionen, deren Isobutengehalt üblicherweise im Bereich von 20 bis 50 Volumprozent liegt, sind vorzüglich geeignet als Einsatzmaterial für die Herstellung der tert.-Butylalkyläther nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Bei entsprechender Wahl der Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Druck, Verweilzeit, läßt sich das Isobutylens selektiv zur Verätherung bringen, ohne daß nennenswerte Mengen der übrigen  $C_4$ -Olefine in Reaktion treten. Der Isobutylengehalt im Restolefingemisch kann auf diese Weise bis unter 1 Volumprozent erniedrigt werden, was in vielen Fällen für die weitere technische Verwendbarkeit der n-Butene ausreichend ist.

Beim Einsatz hochschmelzender Alkohole kann es von Vorteil sein, die Umsetzung in einem Lösungsmittel durchzuführen. Als Lösungsmittel kommen solche organische Flüssigkeiten in Frage, die in Gegenwart des Katalysators weder mit den Hydroxyverbindungen noch mit der olefinischen Komponente reagieren können. Geeignete Lösungsmittel dieser Art sind z. B. gesättigte aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe, wie Heptan, Ligroin, Paraffinöl, Dichloräthan, Tetrachlorkohlenstoff u. a., sowie aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Halogenverbindungen, z. B. Benzol, Toluol, Xylol, Mono- und Polychlorbenzole usw. Auch ein Überschuß der einen Reaktionskomponente kann als Lösungsmittel dienen.

Die erfindungsgemäß verwendeten sulfonsäuregruppenhaltigen Kationenaustauscher werden vorteilhaft durch Polymerisation oder Mischpolymerisation vinylaromatischer Verbindungen, die entweder bereits Sulfonsäuregruppen enthalten oder in die anschließend Sulfonsäuregruppen eingeführt werden, erhalten (vgl. zum Beispiel USA.-Patentschrift 2366007 und deutsche Auslegeschrift 1 168 081).

Als aromatische Vinylverbindungen, die für die Herstellung der Polymerisate bzw. Mischpolymerisate geeignet sind, seien beispielhaft genannt: Styrol, Vinyltoluole, Vinylnaphthaline, Vinyläthylbenzole, Methylstyrole, Vinylchlorbenzole, Vinylxyle. Die verschiedensten Methoden können zur Herstellung dieser Polymerisate angewendet werden, wie beispielsweise die Polymerisation allein oder in Mischung mit anderen Monovinyl-Verbindungen sowie die Vernetzung mit Polyvinylverbindungen, wie beispiels-

weise Divinylbenzolen, Divinyltoluolen, Divinylphenylvinyläther u. a. m.

Besonders geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren sind sulfonsäuregruppenhaltige Mischpolymerisate von aromatischen Monovinylverbindungen mit aromatischen Polyvinylverbindungen, insbesondere Divinylverbindungen, in denen der Anteil an aromatischer Polyvinylverbindung vorzugsweise 1 bis 6 Gewichtsprozent des Mischpolymerisates beträgt (vgl. deutsche Patentschrift 908 247).

In allen Fällen sollen die Kationenaustauscher in der sogenannten H-Form, d. h. mit freien, nicht durch Salzbildung neutralisierten Sulfonsäuregruppen, vorliegen.

Die Katalysatoren können in verschiedener Körnung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung kommen. Im allgemeinen nimmt die Aktivität mit feinerer Verteilung zu. Man wird daher vorteilhafterweise mit feinpulverisierten Materialien arbeiten, die z. B. einen Durchmesser von 0,1 bis 500  $\mu$  haben können. Jedoch kann es aus Gründen der leichteren Abtrennbarkeit des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch oder beim Arbeiten im Festbett auch von Vorteil sein, grobkörnigen Kontakt zu verwenden. Eine bevorzugte Korngröße für solche Zwecke liegt z. B. zwischen 0,1 und 10 mm.

Die günstigste Reaktionstemperatur, bei der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann, ist für die einzelnen Einsatzmaterialien verschieden. Auf Grund der hohen Aktivität des Katalysators werden schon bei relativ sehr niedrigen Temperaturen, z. B. bei Raumtemperatur, gute Umsatzgeschwindigkeiten erreicht. Die obere Temperaturgrenze ist vor allem durch die thermische Stabilität des Katalysators auf etwa 150 bis 200°C festgelegt. Wegen der besonderen Temperaturabhängigkeit des Alkohol-Olefin-Äther-Gleichgewichtes ist es zweckmäßig, bei möglichst tiefen Temperaturen, bei denen bereits brauchbare Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht werden, zu arbeiten. Im allgemeinen wird man im Bereich von 0 bis 100°C arbeiten, besonders von 20 bis 80°C.

Der Druck, unter dem die Reaktion durchführbar ist, kann in weiten Grenzen schwanken. Es ist häufig von Vorteil, unter einem Druck, der höher ist als der Eigendruck der Reaktionskomponenten bei der betreffenden Temperatur, zu arbeiten. Andererseits kann aber auch z. B. das Olefin gasförmig zur Anwendung kommen. Nach oben ist der Druck praktisch nur durch die Art der Reaktionsgefäße begrenzt. Im allgemeinen kommen Drücke von 0 bis 300 atü, vorzugsweise 0 bis 20 atü, in Frage.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird so durchgeführt, daß man dem zu veräthernden Alkohol den Katalysator zusetzt und dann die olefinische Komponente hinzufügt. Auf diese Weise wird eine Polymerisation des Olefins vermieden, die leicht eintreten kann, wenn die ungesättigte Verbindung für sich allein mit dem Katalysator in Berührung kommt. Durch Rühren oder Schütteln wird für eine gute Verteilung des Katalysators im Reaktionsgut gesorgt.

Das Verhältnis von Alkohol zu Olefin ist von Fall zu Fall verschieden. Es richtet sich sowohl nach den Ausgangsverbindungen als auch vor allem nach dem gewünschten Verätherungsprodukt und dem erstrebten Umsatzgrad. Im allgemeinen wird man pro Mol zu veräthernder Hydroxylgruppen 1 Mol Olefin einsetzen. Es kann jedoch, z. B. aus wirtschaftlichen Gründen, von Vorteil sein, die billigere der beiden Ausgangs-

komponenten im Überschuß anzuwenden, um einen restlosen Umsatz der anderen Verbindung zu gewährleisten.

Die Menge des anzuwendenden Katalysators richtet sich nach den Reaktionskomponenten und der Anwendungsform des Kontaktes. Im allgemeinen werden Mengen von 0,01 bis 20 Gewichtsprozent des Ionenaustauschers, bezogen auf die Hydroxyverbindung, benutzt. Besonders vorteilhaft sind 0,1 bis 10 Gewichtsprozent.

Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschieht in einfacher Weise durch mechanische Abtrennung des Katalysators, wie z. B. durch Filtrieren, Zentrifugieren oder andere bekannte Methoden. Das vom Katalysator befreite Reaktionsprodukt ist für viele weitere Verwendungszwecke häufig bereits als solches geeignet. Gegebenenfalls kann eine weitere Reinigung durch die üblichen Verfahren, wie Kristallisation, fraktionierte Destillation, selektive Extraktion usw., erfolgen.

Das Verfahren läßt sich chargenweise oder kontinuierlich durchführen. Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise wird der Katalysator in feinverteilter Form zusammen mit dem Alkohol durch den Reaktor gepumpt und gleichzeitig Olefin zugegeben. Eine andere Ausführungsform des kontinuierlichen Verfahrens ist das Überleiten der Reaktionspartner über den im Festbett angeordneten Katalysator.

Von besonderem Vorteil ist die kontinuierliche Arbeitsweise vor allem dann, wenn mit der Verätherungsreaktion gleichzeitig eine selektive Trennung des Isobutens aus Gemischen mit anderen Kohlenwasserstoffen usw. verbunden werden soll. In diesem Fall müssen die mit dem Einsatzprodukt eingeführten nicht reagierenden Materialien dauernd aus dem Reaktionsraum entfernt werden, was beim kontinuierlichen Verfahren ohne weiteres möglich ist. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Reaktion an korrosionsfreien Katalysatoren bei niedrigen Temperaturen verläuft und zu ausgezeichneten Ausbeuten führt. Darüber hinaus kann das Verfahren gleichzeitig zur selektiven Entfernung von Isobuten aus Gasgemischen dienen.

Die nach dem Verfahren leicht zugänglichen tert.-Butyläther sind wertvolle Lösungsmittel und Zusatzstoffe zu Kraft- und Schmierstoffen. Sie können ferner als Zwischenprodukte zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, pharmazeutischen Produkten und Farbstoffen dienen.

#### Beispiel 1

128 Gewichtsteile Methanol werden mit 10 Gewichtsteilen feingemahlenem saurem Ionenaustauscher, der

nach dem deutschen Patent 908 247, Beispiel 1, hergestellt wurde, in einem Autoklav auf 60°C erhitzt und mit Hilfe einer Flüssigkeitsdosierpumpe 250 Gewichtsteile Isobutylen eingepumpt. Der Druck im Reaktionsgefäß steigt dabei anfangs auf 7 atm und fällt allmählich auf 4 atm ab. Nach 2stündigem Rühren wird der Autoklavinhalt bei 20°C entspannt. Es werden neben dem Katalysator 367 Gewichtsteile flüssiges Reaktionsprodukt erhalten, das nach der gaschromatographischen Analyse 13,8% nicht umgesetztes Olefin, 3,3% Methanol und 82,9% tert.-Butylmethyläther enthält. Der Methanolumsatz beträgt 90,5% der Theorie und der des Isobutylens 89% der Theorie. Die gebildete Äthermenge entspricht einer Ausbeute von 96% der Theorie, bezogen auf umgesetztes Einsatzmaterial.

Tert.-Butanol ließ sich im Reaktionsprodukt nur in Spuren (<0,1%), Diisobutylen überhaupt nicht nachweisen.

#### Beispiel 2

Zwei senkrecht aufgestellte Rohre (Innendurchmesser 52 mm) werden mit je 600 Gewichtsteilen eines getrockneten sauren Ionenaustauschers auf der Basis eines sulfonierten Polymerisates aus Vinylaromaten mit einer Säurefunktion von 4,5 Milliäquivalenten je Gramm und einer Korngröße von 0,5 bis 1,0 mm beschickt. Die Rohre werden hintereinandergeschaltet und von unten nach oben mit Methanol und einem flüssigen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch durchfahren. Vom Kopf des zweiten Rohres wird das Reaktionsgemisch durch ein druckgesteuertes Ventil auf Normaldruck entspannt. Die bei 20°C gasförmigen und flüssigen Anteile des Reaktionsproduktes werden getrennt abgenommen und analysiert. Daß bei der Reaktion eine selektive Verätherung des Isobutens eintritt, zeigt die folgende Tabelle, aus der gleichzeitig die große Variabilität des Verfahrens hinsichtlich Ätherbildung und Isobutenabtrennung ersichtlich ist. Das C<sub>4</sub>-Einsatzprodukt hatte folgende Zusammensetzung:

	Volumprozent
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> .....	2,23
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> .....	13,89
n-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (1) .....	17,39
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> .....	31,54
trans-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (2) .....	23,72
cis-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (2) .....	11,08
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (1,3) .....	0,15

#### Zusammensetzung des Reaktionsproduktes

Einsatzmengen				Bei 20°C flüssiger Anteil (in Gewichtsprozent)				
Methanol Gewichtsteile je Stunde	C <sub>4</sub> -KW Gewichtsteile je Stunde	Temperatur °C	Druck atm	Methyl- tert.-butyl- äther	Methyl- sek.-butyl- äther	Methanol	tert.- Butanol	C <sub>4</sub> -KW gelöst
300	500	90	10	34,9	1,9	46,6	1,4	15,0
600	1000	90	23,5	34,9	0,9	52,9	1,0	10,5
190	1150	70	15	74,9	2,5	2,1	1,2	19,4
300	500	60	10	37,7	0,6	59,2	—	2,5
1200	2000	60	15	34,4	0,1	57,9	0,1	7,9
600	3600	60	15	75,9	1,1	3,6	0,9	18,4
300	500	40	10	40,3	0,4	51,6	—	7,7

Gasförmiger Anteil (in Volumprozent)							
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (1)	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	trans-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (2)	cis-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (2)	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> -(1,3)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O
3,9	19,3	24,5	2,7	30,5	13,4	0,1	5,6
3,7	19,6	26,0	2,2	30,7	14,1	0,1	3,6
3,8	18,3	26,4	4,8	31,5	14,3	0,1	0,8
3,7	19,6	28,6	0,8	32,0	14,3	0,2	0,6
3,4	19,7	29,0	1,2	32,0	14,5	0,1	<0,1
3,4	17,8	27,7	6,9	30,5	13,6	0,1	<0,1
3,7	19,8	28,9	1,7	32,0	13,8	0,2	0,0

### Beispiel 3

174 Gewichtsteile Allylalkohol werden zusammen mit 10 Gewichtsteilen des im Beispiel 1 beschriebenen Ionenaustauschers in einem Rührautoklav auf 60°C erhitzt und bei dieser Temperatur 185 Gewichtsteile Isobutylene eingepumpt. Der Druck im Reaktionsgefäß fällt von anfangs 7 atü nach 30 Minuten Rühren bei 60°C auf 2 atü ab. Nach einer Stunde wird der Autoklav entspannt und das flüssige Reaktionsprodukt (348 Gewichtsteile) durch Filtration vom Kontakt getrennt. Das Produkt siedet nach einem kleinen Vorlauf konstant bei 100 bis 101°C/760 Torr und erweist sich auf Grund der Analysenwerte als Allyl-tert.-butyläther.

Analyse: C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O (Molekulargewicht 114)

Berechnet ... C 73,7%, H 12,3%, O 14,0%;

gefunden ... C 73,4%, H 12,4%, O 14,3%.

### Beispiel 4

Man verfährt wie im Beispiel 3, jedoch mit einem Olefineinsatz von 600 Gewichtsteilen der im Beispiel 2 verwendeten C<sub>4</sub>-Fraktion. Nach 2 Stunden wird das überschüssige Olefin, das noch 2% Isobuten enthält, entspannt und das flüssige Reaktionsprodukt durch fraktionierte Destillation gereinigt. Es wird Allyl-tert.-butyläther (Kp.<sub>760</sub> 101 bis 102°C) in einer Ausbeute von 89% der Theorie, bezogen auf Allylalkohol, erhalten.

### Beispiel 5

Nach dem Verfahren des Beispiels 3 werden 241,5 Gewichtsteile Äthylchlorhydrin mit 185 Gewichtsteilen Isobuten in Gegenwart von 15 Gewichtsteilen des nachstehend beschriebenen sauren Ionenaustauschers, der bei 100°C getrocknet und gepulvert war, bei -60 bis 70°C umgesetzt. Nach 4stündiger Reaktionsdauer erhält man bei der üblichen Aufarbeitung 325 Gewichtsteile tert.-Butyl-β-chloräthyläther vom Kp. 136°C bei 755 Torr.

Analyse: C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>OCl (Molekulargewicht 136,5)

Berechnet ... Cl 26,0%, O 11,7%;

gefunden ... Cl 26,4%, O 12,0%.

Der verwendete saure Ionenaustauscher wurde nach dem Verfahren der deutschen Auslegeschrift 1 113 570, Beispiel 3, erhalten, indem man eine Mischung von 327 g Styrol, 73 g technischem Divinylbenzol (55%ig, Rest Äthylstyrol), 400 g Testbenzol (Kp. 160 bis 196°C) und 5 g Benzoylperoxyd in 1,2 l Wasser, das 0,1% Methylzellulose gelöst enthält, suspendiert und bei 65°C perlpolymerisiert. Nach Gelierung der Perlen wurde zur Beendigung der Polymerisation 4 Stunden auf 90 bis 95°C erhitzt.

300 g der so erhaltenen getrockneten Perlen wurden mit 900 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (d<sub>20</sub> = 1,840) 3 Stunden

auf 80°C und anschließend 3 Stunden auf 100°C unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlen wurde langsam mit Wasser verdünnt und das Reaktionsprodukt mit entsalztem Wasser säurefrei gewaschen.

### Beispiel 6

Nach dem Verfahren des Beispiels 3 werden 200 Gewichtsteile Äthylenglykolmonomethyläther mit 150 Gewichtsteilen Isobutylene in Gegenwart von 15 Gewichtsteilen eines gemahlenden sauren Ionenaustauschers, dessen Herstellung unten beschrieben ist, bei 80°C behandelt. Nach 2 Stunden sind 320 Gewichtsteile flüssiges Reaktionsprodukt entstanden, aus dem durch fraktionierte Destillation neben wenig Ausgangsmaterial Methyl-tert.-butylglykol-(1-Methoxy-2-tert.-butoxy-äthan) vom Kp.<sub>760</sub> 131°C erhalten wird.

Analyse: C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (Molekulargewicht 132)

Berechnet ... C 63,6%, H 12,1%;

gefunden ... C 63,8%, H 12,3%.

Zur Herstellung des sauren Ionenaustauschers wurde Vinyltoluol mit 2% Divinylbenzol unter den im Beispiel 5 angegebenen Bedingungen mischpolymerisiert.

325 Gewichtsteile des so erhaltenen Perlpolymerisates der Korngröße 0,3 bis 0,5 mm wurden in 1790 Gewichtsteilen kalte Chlorsulfonsäure eingetragen und 2 Stunden gerührt, wobei die Temperatur auf 50°C anstieg. Nach Stehen über Nacht wurden in den entstandenen Brei 900 Gewichtsteile 80%ige Schwefelsäure eingerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit 1000 Gewichtsteilen Eis zersetzt, filtriert und mit 40°C warmem Wasser säurefrei gewaschen. Nach dem Regenerieren mit 10%iger Salzsäure wurde abermals filtriert, säurefrei gewaschen und bei 110°C getrocknet. Auf diese Weise wurden 600 Gewichtsteile Austauscher erhalten, der zur weiteren Verwendung in einer Kugelmühle gemahlen wurde.

### Beispiel 7

216 Gewichtsteile Benzylalkohol, 123 Gewichtsteile Isobuten und 20 Gewichtsteile des Ionenaustauschers werden wie im Beispiel 3 2 Stunden bei 60°C miteinander reagieren gelassen. Nach dem Entspannen überschüssigen Olefins und Abfiltrieren des Kontaktes verbleiben 280 Gewichtsteile flüssiges Reaktionsprodukt, aus dem durch fraktionierte Destillation 263 Gewichtsteile tert.-Butylbenzyläther als farbloses Öl vom Kp.<sub>50</sub> 116°C erhalten werden.

Analyse: C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O (Molekulargewicht 164)

Berechnet ... C 80,5%, H 9,75%, O 9,75%;

gefunden ... C 80,4%, H 9,74%, O 10,1%.

## Beispiel 8

124 Gewichtsteile Äthylenglykol und 10 Gewichtsteile eines Ionenaustauschers, dessen Herstellung nachstehend beschrieben wird, werden analog Beispiel 3 mit 250 Gewichtsteilen Isobutylen 2 Stunden bei 60°C in einem Druckgefäß gerührt. Danach wird der Autoklav bei 20°C entspannt und der Kontakt vom flüssigen Reaktionsprodukt (340 Gewichtsteile) abfiltriert. Letzteres läßt sich durch fraktionierte Destillation in 35 Gewichtsteile einer Fraktion vom Kp.<sub>750</sub> 153°C und 300 Gewichtsteile Di-tert.-butyl-äthylenglykol (1,2-Di-tert.-butoxy-äthan) vom Kp.<sub>750</sub> 171°C zerlegen. Die erste Fraktion besteht aus einem azeotrop siedenden Gemisch von Äthylenglykol und Äthylenglykol-di-tert.-butyläther.

Die Herstellung des sauren Ionenaustauschers erfolgte nach dem Verfahren der deutschen Auslegeschrift 1 168 081, Beispiel 9, indem 500 g eines durch Copolymerisation von Divinylbenzol und Styrol unter Zusatz von 100 Gewichtsprozent Testbenzin (Kp.<sub>140</sub> 190°C), bezogen auf das Gewicht der Monomeren, erhaltenes Perlpolymerisat mit sogenannter Schwammstruktur und einem Divinylbenzolgehalt von 8% in 300 ml Äthylenchlorid 1 Stunde eingequollen wurden und dann in einem Sulferkolben mit Rührer, Thermometer und absteigendem Kühler mit 1500 ml konzentrierter Schwefelsäure innerhalb 3 Stunden auf 120°C erhitzt wurden. Bei etwa 83°C beginnt die Destillation des Äthylenchlorids. Das nach 4stündigem Erhitzen auf 120°C erhaltene Produkt besitzt eine Maximalkapazität von 1,4 mval/ml H-Form.

Nach dem Erhitzen auf 120°C wurde abgekühlt auf etwa 30°C und dann allmählich 1500 ml 65%iges Oleum zutropfen gelassen, wobei die Temperatur auf etwa 100°C stieg. Nach weiterem 4stündigem Erhitzen auf 100°C wurde die Reaktionsmasse abgekühlt und dann vorsichtig mit Wasser verdünnt. Der erhaltene Kationenaustauscher mit Schwammstruktur besaß eine Maximalkapazität von 2,0 mval/ml H-Form.

Entsprechende Ergebnisse werden mit einem Katalysator erhalten, der unter Verwendung von 20% Divinylbenzol analog hergestellt wird.

## Beispiel 9

Ein Autoklav mit magnetisch betriebener Hubrührvorrichtung wird mit 180 Gewichtsteilen Isopropanol und 20 Gewichtsteilen eines gemahlene sauren Ionenaustauschers beschickt. Der Austauscher (Polyvinylbenzolsulfonsäure) war durch Behandeln mit wäßriger Salzsäure, Entfernen der nicht gebundenen Säureanteile mit Wasser und Trocknen bei 80°C

im Vakuum vorbereitet worden und zeigte ein Säureäquivalent von 0,005 val/g.

In den Autoklav werden 630 Gewichtsteile einer Isobuten enthaltenden C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstofffraktion eingepumpt und das Gemisch 1 Stunde bei 65 bis 70°C geführt. Dabei stellt sich ein Druck von 6,5 atü ein. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird auf Normaldruck entspannt. Es verbleiben 401 Gewichtsteile flüssiges Reaktionsprodukt, das vom Kontakt abfiltriert und gaschromatographisch analysiert wird. Es enthält noch 21% Kohlenwasserstoffe gelöst, 33% Isopropanol und 40% Isopropyl-tert.-butyläther.

Die Zusammensetzung der C<sub>4</sub>-Fraktion vor und nach der Reaktion zeigt die folgende Tabelle:

C <sub>4</sub> -Fraktion	Vor der Reaktion (Volumprozent)	Nach der Reaktion (Volumprozent)
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	0,01	0,01
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> .....	1,2	1,39
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> .....	9,1	10,80
n-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -(1) .....	23,4	28,47
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> .....	33,4	20,37
n-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -(2) .....	21,0	36,87
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> -(1,3) .....	1,9	2,12

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von tertiären Butylalkyläthern durch Umsetzung von Olefinen mit primären oder sekundären Alkoholen in Gegenwart von stark sauren Festkatalysatoren auf Kunstharzbasis, dadurch gekennzeichnet, daß man als Olefin Isobuten und als Katalysatoren sulfonsäuregruppenhaltige Kationenaustauscher auf der Basis vinylaromatischer Polymerer verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Isobuten im Gemisch mit anderen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere in Form einer C<sub>4</sub>-Fraktion, wie sie bei der üblichen Aufarbeitung von Crackgasen erhalten wird, anwendet.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschrift Nr. 866 191;  
USA.-Patentschrift Nr. 2 477 380;  
Angewandte Chemie, 66 (1954), S. 241;  
Chemische Technik, 5 (1953), S. 187 bis 192.